

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-302119

(43)Date of publication of application : 02.11.1999

(51)Int.Cl. A01N 59/16

A01N 25/04

A01N 25/12

// A01N 25/22

(21)Application number : 10-115148

(71)Applicant : DAISO CO LTD

(22)Date of filing : 24.04.1998

(72)Inventor : HIGOBASHI HIROYOSHI

OKADA HIROMICHI

HIRAI HIDEFUMI

(54) PRODUCTION OF ANTIMICROBIAL SILVER COLLOID

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To disperse fine silver particles having an average particle diameter within a prescribed range and produce a colorless and transparent antimicrobial silver colloid useful for a coating material, a molding material, a catalyst, etc., by mixing the silver fine particles having a prescribed particle diameter with a resin and a peroxide in a dispersing medium such as water.

SOLUTION: This antimicrobial silver colloid is obtained by mixing silver fine particles having 8-200 nm particle diameter with a resin such as a methacrylic resin and a peroxide such as methyl ethyl ketone peroxide in a dispersing medium such as water or a nonaqueous solution. The particle diameter of the dispersed silver fine particles in the colloid is 0.5-5 nm. The concentration of the silver fine particles contained in the colloid is preferably 10 ppm to 1 wt.%.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-302119

(43)公開日 平成11年(1999)11月2日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
A 0 1 N 59/16	A J A	A 0 1 N 59/16
25/04	1 0 2	25/04
25/12	1 0 1	25/12
// A 0 1 N 25/22		25/22

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-115148

(22)出願日 平成10年(1998)4月24日

(71)出願人 000108993

ダイソー株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号

(72)発明者 肥後橋 弘喜

兵庫県尼崎市大高洲町9番地 ダイソー株式会社内

(72)発明者 岡田 弘道

兵庫県尼崎市大高洲町9番地 ダイソー株式会社内

(72)発明者 平井 英史

東京都調布市上石原1丁目14番8

(74)代理人 弁理士 門多 透

(54)【発明の名称】 抗菌性銀コロイドの製法

(57)【要約】

【課題】 抗菌剤として有用な平均粒子径約10～20 nmの銀微粒子は褐色を呈しており、この呈色を消滅させ無色とすることを目的とする。

【解決手段】 水又は非水溶液中で、平均粒子径8～200 nmの銀微粒子、樹脂及び過酸化物を混合することにより平均粒子径0.5～5 nmの銀微粒子を分散させた無色の抗菌性銀コロイドを製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】水又は非水溶液の分散媒中で、平均粒子径8～200nmの銀微粒子、樹脂及び過酸化物を混合することを特徴とする平均粒子径0.5～5nmの銀微粒子を分散させた無色の抗菌性銀コロイドの製法。

【請求項2】銀コロイドに含まれる銀微粒子の濃度が、1重量%以下で10ppm以上である請求項1に記載の抗菌性銀コロイドの製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塗料、成形材料、触媒等の分野で利用される無色の抗菌性銀コロイドに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、毒性の低い抗菌剤として銀や銅等の金属イオンをゼオライトや溶解性ガラス等に固定した抗菌性無機微粒子等が、多くの分野で利用されるようになってきた。例えば特公平6-2570号公報に代表されるようなアルミナ珪酸塩型抗菌剤や、特開平6-340514号公報に代表されるようなリン酸塩型抗菌剤が挙げられる。これらは金属イオンによる強い抗菌効果を示し、変色に強いと言われているが、これらに含まれる抗菌性金属成分の比率は一般に5重量%未満であり、残りは抗菌性には無関係の担体である。それ故、抗菌性を持たせるためには、抗菌性を持たせようとする樹脂あるいは塗料等の固形分に対し、数重量%程度の添加を必要とする。また、これらの担体の粒子径は0.1μm程度であり、透明な物質に添加すると不透明になるという欠点を有する。

【0003】無機系抗菌剤としては、これら以外にも特開平4-321628号公報、特開平6-293611号公報、特開平5-271718号公報及び日本化学会編、新実験化学講座18巻、界面とコロイド、p319～340(1977,丸善(株))等に表示されるような方法で銀微粒子の水溶液や非水溶液あるいは高分子有機化合物中の分散体を製造することにより、銀微粒子をそのまま抗菌剤として応用することができる。これは前記の抗菌剤と異なり、平均粒子径200nm以下、通常約10～20nm程度の銀微粒子よりなる抗菌剤であり、抗菌性を持たせようとする樹脂あるいは塗料等の固形分に対し、添加量数10～数100ppmの少量で抗菌効果を発揮する利点がある。しかしこれらは金属コロイド特有のプラズモン吸収を有し、銀微粒子において可視光410nm付近に吸収が起こり、褐色を呈する。銀微粒子が呈色する例としては日本化学会編、新実験化学講座18巻、界面とコロイド、p335(1977,丸善(株))や繊維と工業、47,7,p392(1991)、92年日本化学会春期年会予講集、p704等がある。このため、これらの銀微粒子の応用範囲は非常に限られたものであった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、抗菌剤として有用な無色透明の銀微粒子の分散体を製造することにより、その応用範囲を広げることにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、水又は非水溶液の分散媒中で、平均粒子径8～200nmの銀微粒子、樹脂及び過酸化物を混合することを特徴とする平均粒子径0.5～5nmの銀微粒子を分散させた無色の抗菌性銀コロイドの製法、及び銀コロイドに含まれる銀微粒子の濃度が、1重量%以下で10ppm以上である上記抗菌性銀コロイドの製法が提供される。

【0006】ここで重要なことは、平均粒子径8～200nmの有色の銀微粒子が平均粒子径0.5～5nmになるときに、銀微粒子に特有の褐色の呈色が消滅することである。本発明において、平均粒子径8～200nmの銀微粒子がどのような過程で0.5～5nmの無色の銀微粒子に変化するのか、理由は明らかでない。しかし、平均粒子径0.5～5nmの銀微粒子が生成する理由として考えられるのは、過酸化物と銀微粒子との間に反応が起こり、銀微粒子がより小粒径化されているのではないかと推察される。また、銀微粒子の呈色が消滅する理由としては、この粒子径においては金属コロイド特有のプラズモン吸収が起こらないのではないかと、あるいはプラズモン吸収が起こってもこの吸収端が可視光の範囲外であるため、無色に見えるのではないかと推察される。

【0007】ところで、微粒子の平均粒子径が0.5～5nmであるときの表面エネルギーはかなり大きいことが予想され、通常は安定に存せず、すぐに再凝集するのではないかと考えられるが、本発明におけるこれら粒子径の微粒子は室温で3ヶ月以上にわたり安定に存在する。この理由としては、共存している樹脂成分がこれら微粒子の再凝集を防いでいるのではないかと考えられる。これは溶液中の樹脂成分の多い方が銀微粒子の呈色を消滅させやすいという現象が得られることから推察できる。この現象は分散媒中に1)銀微粒子、2)樹脂、3)過酸化物の3種が存在することで初めて可能となるものであり、これらの成分のいずれか一つでも欠けてはならない。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明における平均粒子径0.5～5nmの銀微粒子の分散したコロイドを製造するために用いられる平均粒子径8～200nmの銀微粒子又はその分散液もしくは非水分散液は、公知の方法により提供され、その製造方法は特に限定されない。例えば日本化学会編、新実験化学講座18巻、界面とコロイド、p319～340(1977,丸善(株))に記載の方法を応用して、銀微粒子の水分散液の調製を行うことができる。また、界面活性剤を加えることにより分散状態を

安定化した銀微粒子の水分散液の調製は、例えばY. Naka o and K. Kaeriyama, Journal of Colloid and Interface Science 110巻, No1, p81 ~87, (March 1986) に記載の方法を応用して行うことができる。また特開平5-271718号公報に記載の方法により、上記の水分散液を、界面活性剤の存在下かつ水溶性無機酸塩もしくは有機酸塩の存在下で水と相分離する非水溶液と接触させて、銀微粒子を水分散液から非水液体中に移動させることができる。その他、特開平4-321628号公報、特開平6-293611号公報等に記載の方法によって行うこともできる。

【0009】これらの銀微粒子の平均粒子径は200nm以下であり、好ましくは50nm以下である。また銀の量は全体の1重量%以下、10ppm以上が好ましい。銀の量がこの範囲より高いと最終的に平均粒子径5nm以下の銀微粒子が生成し難くなり、この範囲より低いと抗菌性が発揮され難い。

【0010】本発明における分散媒としては、水、非水溶液のいずれでもよく、非水溶液としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン等の環状炭化水素、メタノール、エタノール等のアルコール、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル、メチルエチルケトン等のケトン、アセトアルデヒド等のアルデヒド、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のような非プロトン性極性溶媒、さらにスチレン、メタクリル酸メチル等のビニルモノマー及びこれらの混合物等が挙げられる。分散媒の量は特に限定されないが、銀微粒子及び樹脂成分が溶液全体に分散していれば特に問題ない。

【0011】本発明において用いられる樹脂としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれでもよく、またこれらの混合物でもよい。熱可塑性樹脂としては、例えばメタクリル樹脂、スチレン樹脂、ABS樹脂、ナイロン、ポリカーボネート樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸セルロース等が挙げられ、いずれも銀微粒子分散媒に分散可能なものが好ましい。熱硬化性樹脂としては、例えばアルキッド樹脂、アクリル樹脂、アミノ樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられ、いずれも銀微粒子分散媒に分散可能なものが好ましい。樹脂の量は一般に銀の量に比例し、銀に対する重量比で1以上、好ましくは10以上であり、この重量比は高い程好ましい。上限は特に限定されないが、好ましくは全体量に対し樹脂の占める割合が80重量%以下がよい。この範囲より高いと溶液の流動性が低くなり、銀微粒子が均一に分散し難くなる。また、この範囲より低いと平均粒子径5nm以下の銀微粒子の生成が起こり難くなる。

【0012】過酸化物としては、例えば有機過酸化物と

してメチルエチルケトンパーオキシド、シクロペンタノンパーオキシド等のケトンパーオキシドや1,1-ビス(4-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等のパーオキシケタール、p-メタンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド、イソブチルパーオキシド等のジアシルパーオキシド、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート、クミルパーオキシネオデカネート等のパーオキシエステル等、あるいはそれらの混合物が挙げられる。その中でもケトンパーオキシドが好ましい。あるいはそれらとジメチルアニリン等の有機アミン等の還元剤及びナフテン酸コバルト等の金属触媒との組み合わせで用いることもできる。無機過酸化物としては、例えば過酸化水素水、あるいは過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩、亜硫酸水素ナトリウム等の亜硫酸塩が挙げられる。過酸化物の量は一般に銀の量に比例し、銀に対する重量比で1以上が好ましく、上限は特に限定されないが、100以下が好ましい。この範囲より低いと平均粒子径5nm以下の微粒子が生成し難く、この範囲より高いと、分散媒がモノマーの場合や、その混合物の場合には重合反応が起こることもあり、また添加する樹脂が意図しない重合反応を起こすこともあり得る。しかし意図的に重合反応を起こさせる場合においてはこの限りでなく、重合反応が起こった場合でも平均粒子径0.5~5nmの銀微粒子の生成には何ら支障はない。

【0013】銀微粒子、樹脂、過酸化物を混合する順序は特に規定されないが、樹脂と銀微粒子とを混合した状態で過酸化物を加えるか、樹脂と過酸化物の混合溶液に銀微粒子を加える方が好ましい。反応条件としては、常圧下0~80℃で行うことが好ましい。

【0014】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお実施例中で用いる褐色の銀微粒子は、特開平5-271718号記載の方法に基づいて製造したものを用了。各例中の組成%はいずれも重量%である。塗膜が作成可能な試料については塗膜を作成し、これらについての抗菌試験は次に示す方法で行った。

(抗菌試験)試験片は5cm四方の板とし、いずれも表面をエタノールで消毒し、実施例で製造した銀微粒子コロイドを塗布して用了。なおブランクとして塩化ビニル板を用了。試験菌種は大腸菌(Escherichia coli, I F03301)及び黄色ブドウ球菌(Staphylococcus aureus ED4209P)を用い、固定斜面培地(普通寒天培地、ニッスイ(株)製)にて培養し、これを保存菌種とした。試験時にはこれらからそれぞれ1白金耳取り、液体ブイヨン培地(ニッスイ(株)製)にて30℃、160r.p.m.で20時間、振盪培養した。これらを滅菌した0.1Mリン酸緩衝溶液で1万倍に希釈したものを試験菌液とし

た。初期菌数はこれらをさらに1000倍希釈し、1m1を取り、標準寒天培地（ニッスイ（株）製）10m1にて希釈し平板寒天培地を作成し、この菌数を測定することにより確かめた。抗菌試験は、試験菌液から1m1取り、それぞれ試験片及びブランクに滴下し、28℃で24時間放置し、その後、この菌を10～1000倍まで10倍系列に希釈し、それぞれからシャーレに1m1ずつ取り、標準寒天培地（ニッスイ（株）製）10m1にて希釈し平板寒天培地を作成し、これらを28℃で48時間培養した後、これらの菌数を測定した。

【0015】実施例1

塗料用アクリル樹脂（商品名ビルディックグロスワニス、大日本塗料（株）製）90gに、平均粒子径15nmの銀微粒子2000ppmの分散したトルエン溶液10g、メチルエチルケトンパーオキサイド（商品名パーメックN、日本油脂（株）製）を0.5gを加えて良く混合した。このときの色は赤褐色であった。その後常圧、室温にて放置した。18時間後、無色透明な溶液となった。これを塩化ビニル板に塗布し、室温で乾燥した後、抗菌試験を行った。結果を表1に示す。試験の結果十分な抗菌性が認められた。またこの塗膜を透過型電子顕微鏡で観察したところ、平均粒子径1.5nmの銀微粒子が均一に分散していることが確認された。

【0016】実施例2

実施例1と同様の塗料用アクリル樹脂10g、平均粒子径15nmの銀微粒子200ppmの分散した褐色のトルエン溶液100gに過酸化ベンソイル（商品名ナイパーBW、日本油脂（株）製）を0.1g加え、常圧、室温にて放置した。18時間後、無色透明の溶液となった。これを実施例1と同様にして観察したところ平均粒子径2.0nmの銀微粒子が分散していることが認められた。

【0017】実施例3

ウレタン樹脂（木部・床用透明ワニス、ロックペイント（株）製）10g、平均粒子径15nmの銀微粒子200ppmの分散した褐色の塗料用シンナー溶液（ロックペイント（株）製）100gにメチルエチルケトンパーオキサイド（商品名パーメックN、日本油脂（株）製）を0.1gを加え、常圧、室温にて放置し、10分後、無色透明の溶液となった。これを実施例1と同様にして観察したところ、平均粒子径0.8nmの銀微粒子が分散していることが認められた。

【0018】実施例4

ポリエステル樹脂（商品名リゴブラック、ダイソー（株）製）100g、平均粒子径15nmの銀微粒子2000ppmの分散した褐色のトルエン溶液100gに上記メ

チルエチルケトンパーオキサイド1.5gを加え、常圧、室温にて放置した。18時間後、無色透明の溶液となった。これを実施例1と同様にして観察したところ、平均粒子径1.0nmの銀微粒子の分散しているのが認められた。

【0019】実施例5

アクリルシリコン樹脂（商品名SKA-500、ダイソー（株）製）20g、平均粒子径15nmの銀微粒子200ppmの分散した褐色のトルエン溶液100gに上記メチルエチルケトンパーオキサイドを0.1gを加え、常圧、室温にて放置した。10分後、無色透明の溶液となった。これを塩化ビニル板に塗布し、抗菌試験を行った。結果を表1に示す。試験の結果、十分な抗菌性が確かめられた。また実施例1と同様にして観察したところ平均粒子径1.0nmの銀微粒子が分散していることが認められた。

【0020】実施例6

共重合ポリマー分散剤（商品名disperbyk-161、ビッケミー（株）製）0.5g、平均粒子径15nmの銀微粒子200ppmの分散した褐色のトルエン溶液100gに上記メチルエチルケトンパーオキサイド0.05gを加え常圧、室温にて放置した。10分後、無色透明の溶液となった。実施例1と同様にして観察したところ平均粒子径1.5nmの銀微粒子が分散していることが認められた。

【0021】実施例7

共重合ポリマー分散剤（商品名disperbik-182、ビッケミー（株）製）0.5g、平均粒子径15nmの銀微粒子200ppmの分散した褐色の水溶液100gに25%過酸化水素水0.05g加え、常圧、室温にて放置した。10分後、無色透明の溶液となった。実施例1と同様にして観察したところ平均粒子径0.9nmの銀微粒子が分散していることが認められた。

【0022】実施例8

ジアリルフタレートプレポリマー（商品名ダイソーダップA、ダイソー（株）製）50g、平均粒子径15nmの銀微粒子の分散した2000ppmの褐色のトルエン溶液50g、上記メチルエチルケトンパーオキサイド2.5gを加え、常圧、室温にて放置した。1時間後、無色透明の溶液となった。実施例1と同様にして観察したところ平均粒子径2.0nmの銀微粒子が分散していることが認められた。

【0023】

【表1】

表1.抗菌試験結果(表内の数値は菌数)

	菌種	初期菌数	ブランク	サンプル
実施例1	大腸菌	1.5×10^6	1.3×10^6	60
実施例1	黄色ブドウ球菌	1.8×10^6	1.0×10^6	50
実施例5	大腸菌	2.0×10^6	1.2×10^6	120
実施例5	黄色ブドウ球菌	1.8×10^6	1.3×10^6	30

【0024】

【発明の効果】本発明によれば、平均粒子径0.5～5nmの微細な銀微粒子を分散させた抗菌性の銀コロイドを容易に製造することができる。このコロイドは無色透明であり、銀微粒子に特有な褐色を呈色することがない

ので塗料、成形材料等種々の分野に広く利用することが可能である。特に塗料用として使用する際、被塗物の地色を損なうことがないので、白色乃至淡色の表面に塗布しても美しさを保つことができ、例えば病院、食品製造所等の内装に有用である。